

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Akihiko Okamoto, et al.

Examiner: unassigned

Serial No: 09/746,114

Docket: 14185

Filed: December 22, 2000

Dated: January 29, 2001

For: METHOD OF FABRICATING
NANO-TUBE, METHOD OF MANUFACTURING
FIELD-EMISSION TYPE COLD CATHODE,
AND METHOD OF MANUFACTURING DISPLAY DEVICE

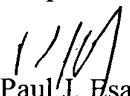
Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

CLAIM OF PRIORITY

Sir:

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. § 119 and in support thereof, herewith submits a certified copy of Japanese Patent Application No. 11-368424, dated December 24, 1999.

Respectfully submitted,

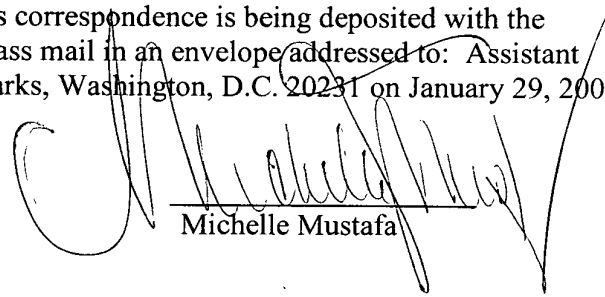

Paul J. Esatto, Jr.
Registration No. 30,749

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, New York 11530
(516) 742-4343

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on January 29, 2001.

Dated: January 29, 2001


Michelle Mustafa

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



09/446 114
#3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 6 8 4 2 4 号

出 願 人
Applicant (s):

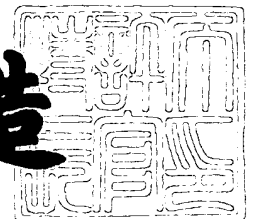
日本電気株式会社

RECEIVED
FEB 23 2001
INTELLECTUAL PROPERTY ROOM

2 0 0 0 年 9 月 2 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 7 8 3 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 34002022

【提出日】 平成11年12月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02
C23C 14/46
H01J 1/30
H01J 9/02

【発明の名称】 ナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法

【請求項の数】 15

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 岡本 明彦

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 伊藤 文則

【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】
【識別番号】 100108578
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709418

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 2】 元素をイオン化した後、該イオンを電界により加速して照射することを特徴とする請求項 1 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 3】 元素をプラズマ化し、このプラズマ化の過程で生成されたイオンを照射することを特徴とする請求項 1 記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 4】 ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射することを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 5】 ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射することを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 6】 ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 7】 ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを 3 0 0 ℃ ～ 前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 8】 ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 9】 ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを 3 0 0 ℃ ～ 前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 1 0】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 1 1】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項 1 2】 前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法。

【請求項 1 3】 ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、

前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 1 4】 ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、

前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程を含むことを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 1 5】 平面型の表示装置を製造する方法であって、

請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法、及び／または請求項 1 3 または 1 4 記載の電界放出型冷陰極の製造方法を含むことを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平面パネルディスプレイ、CRT、電子顕微鏡、電子ビーム露光装置、各種電子ビーム装置等の電子源に用いられる電界放出型冷陰極を製造する際に用いて好適なナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、カーボンナノチューブが電界放出型冷陰極のエミッタ材料として注目され、その応用が期待されており、研究開発も盛んに行われている。

カーボンナノチューブは、炭素原子が規則的に配列したグラフェンシート、すなわち平面状のグラファイト六角網を丸めて筒状としたものであり、チューブ径及びカイラル角度により電子構造が大きく変わるために、電気伝導度が金属～半導体間の値を有し、一次元電気伝導に近い性質を示すといわれている。

このカーボンナノチューブは、外径がナノメートルオーダーで、長さが0.5 μ mから数mmの極めてアスペクト比の高い微小な物質である。そのため、先端部分には電界が集中し易く、高い放出電流密度が期待される。

また、カーボンナノチューブは、化学的、物理的安定性が高いという特徴を有するため、動作の際に、真空中の残留ガスの吸着やイオン衝撃等の影響を受け難いことが予想される。

【0003】

図7は、従来の電界放出型冷陰極の一例を示す断面図であり、カーボンナノチューブを電界放出型冷陰極として用いた例である。なお、この電界放出型冷陰極は特開平9-221309号公報に開示されている。

この電界放出型冷陰極は、炭素質の基板24上に、エミッタとなるカーボンナノチューブ26がイオンを照射することによって形成され、このカーボンナノチューブ26を取り囲むようにゲート電極28、28及び絶縁層27が形成され、このカーボンナノチューブ26に対向して電子線引き出し用のグリッド29が形

成されている。

このカーボンナノチューブ 26 は、外径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ 、長さが $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

この電界放出型冷陰極では、 500 V で 10 mA のエミッション電流が発生する。

【0004】

この電界放出型冷陰極においては、カーボンナノチューブ 26 を取り囲むように絶縁層 27 およびゲート電極 28 が形成されているので、エミッタからの放出電子量をゲートとエミッタ間の電界によって制御することが可能である。ここで、ゲートとエミッタとの間の電界は、ゲートに加える電圧を絶縁層 27 の膜厚で割ったものにほぼ等しい。すなわち、絶縁層 27 が厚い場合は大きなゲート電圧を印加する必要があるが、絶縁層 27 が薄い場合は小さなゲート電圧で同一のエミッション電流を得ることができる。

【0005】

また、エミッタから放出された電子は、ゲート電位によって放出方向に対して垂直方向の運動エネルギーを有するため、放出電子の軌道は広がることになる。

ゲート電圧が低い場合には、比較的収束性のよい電子ビームを得ることが可能であるが、ゲート電圧が大きくなると電子の広がりが増大する。

例えば、複数の画素を独立に制御する平面ディスプレイでは、放出電子の広がりは隣接する画素に電子が射突することを意味し、画像がぼけたり、コントラストが低下する等の不具合が生じる原因となる。したがって、絶縁層 27 の薄膜化は、低電圧駆動化、ドライブ回路の小型化および低コスト化、ビーム広がりの抑制等を実現するために必須の要素である。

【0006】

図 8 は、従来の平面ディスプレイの一例を示す図であり、(a) は斜視図、(b) は断面図である。この平面ディスプレイは特開平 10-199398 号公報に開示されている。

この平面ディスプレイは、ガラス基板 34 上に、厚みが $1 \mu\text{m}$ のグラファイトからなる短冊状のカソード 35 と、厚みが $7 \mu\text{m}$ 、幅が $20 \mu\text{m}$ のシリコン酸化

膜からなる絶縁層 37 が交互に配列され、このカソード 35 上にアーク放電法やレーザーアブレーション法等により、ライン状電子放出層となる厚みが数 μm のカーボンナノチューブ 36 が堆積され、短冊状のカーボンナノチューブ 36 上に、これと交差するように電子を引き出すためのグリッド電極 38 が設けられている。

【0007】

このカーボンナノチューブ 36 は、直径が $10 \sim 40\text{nm}$ 、長さが $0.5 \sim$ 数 μm である。

この平面ディスプレイでは、グリッド電極 38 に正の電圧を、カソード 35 に負の電圧をそれぞれ印加することによって、放出電子 39 が図中に示す矢印方向に放出される。

【0008】

図 9 は、従来の電界放出型冷陰極の他の一例である電子源アレイを示す断面図であり、この電子源アレイは特開平 10-12124 号公報により開示されている。

この電子源アレイは、カーボンナノチューブ 46 をアルミニウム膜 45 の微細孔 42 中に成長させたものである。

この電子源アレイを製造するには、まず、ガラス基板 41 上にアルミニウム膜 45 を堆積し、このアルミニウム膜 45 をエッチングして該アルミニウム膜 45 内に素子分離領域 44 を形成し、残ったアルミニウム膜 45 をエミッタ領域とする。次いで、このアルミニウム膜 45 に陽極酸化処理を行うことにより微細孔 42 を形成する。その後、この微細孔 42 内にカーボンナノチューブの成長核となるニッケル 47 を埋め込み、メタンガスと水素ガスを含む雰囲気中でナノチューブ 46 を成長させる。この時の反応温度は $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。

【0009】

このような手法を用いることにより、ガラス基板 41 上に垂直方向に配向性を持たせたカーボンナノチューブ 46 を成長させることができる。そして、このアルミニウム膜 45 の上端部にグリッド電極 48 を取り付けることにより、電界放出型冷陰極を作製することができる。

また、素子分離領域 4 4 を隔てた複数のエミッタ、すなわちカーボンナノチューブ 4 6 と対向する位置に蛍光体 4 9 を配置することにより、平面ディスプレイを作製することができる。

【0 0 1 0】

さらに、カーボンナノチューブの加工方法の一例として、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未結合手（ダングリングボンド）を作り出す工程を含む方法が提案されている（特開平 7－1 7 2 8 0 7 号公報参照）。

この方法では、金イオン（Au⁺）を例にとった場合に、ひとつのイオン照射によりクレター構造が形成される。例えば、カーボンナノチューブに、それを横断するように選択的に多数のイオンを照射すると、複数のクレター構造が連続して形成され、それらがつながってカーボンナノチューブが切断される。

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、図 7 に示した従来の電界放出型冷陰極では、絶縁層を薄膜化し、良好な電子放出特性を実現する際に、以下に述べる問題点があった。

（1）エミッタ表面の平坦化が困難である。

一般的なカーボンナノチューブの製造方法であるアーク放電法やレーザーアブレーション法によって得られるカーボンナノチューブは、外径はほぼ一定で nm の大きさであるが、その長さは 0.5 μm～数 mm の様々な長さを有する。また、カーボンナノチューブは、柔軟性に富んでいるため互いに絡み易いという特徴を有する。そのため、長いカーボンナノチューブが互いに絡み合うと、大きな糸屑のような形状になり、エミッタの平坦性を低下させる要因になる。

【0 0 1 2】

また、生成後の粗カーボンナノチューブにはグラファイトやアモルファスカーボン等が含まれ、特に単層カーボンナノチューブの場合には、それに加えて触媒金属が含まれている。カーボンナノチューブは、このような不純物にも絡み易く、大きな塊を形成し、エミッタ表面に局所的な突起が生じることとなる。これらの局所的な突起は、図 1 0 に示すように、基板 5 4 上のカーボンナノチューブ 5

6の上部に形成された絶縁層57およびゲート電極58を湾曲させ、電位分布を不均一にさせる。また、局所的な突起がゲート開口部に生じると、その部分に電界が集中し易くなり電子放出特性の均一性を劣化させる。さらに、複数のエミッタを二次元的に配列した平面ディスプレイにおいては、このような局所的な突起が各エミッタ（画素）間の特性を不均一にさせ、画像のムラの要因となる。

【0013】

(2) ゲート電極およびエミッタがカーボンナノチューブを介して導通する。

絶縁層の膜厚よりも大きな長さを有するカーボンナノチューブがエミッタ表面にある場合には、それがゲート電極58に接触し、ゲート電極58とエミッタであるカーボンナノチューブ56とが導通する場合がある。

このようなカーボンナノチューブ56とゲート電極58のショートは、電子放出量の低下や素子破壊の要因になる。このゲート電極とエミッタとの電氣的な短絡は、上述した問題点(1)と同様、電子放出特性の不均一性の要因になり、特に平面ディスプレイでは不安定なムラの多い画像になる。

この電界放出型冷陰極では、カーボンナノチューブ26の長さが0.01~5 μm であるが、例えば、絶縁層27の膜厚dが5 μm 以下の場合、上述したように、ゲート電極28とエミッタとがカーボンナノチューブ26によって短絡したり、あるいはゲート開口内部でその長さLが大きなカーボンナノチューブの塊が局所的に発生する可能性がある。

【0014】

また、図8に示した従来の平面ディスプレイにおいても、絶縁層37の膜厚(7 μm)よりも長いカーボンナノチューブが多数含まれる場合には、同様な問題点が生じることになる。

さらに、これらの2つの従来例においては、基板上に直接カーボンナノチューブを成長させるため、このカーボンナノチューブの長さを制御することは困難である。したがって、これらの従来のもものでは、均一な電子放出特性を実現することが困難であり、絶縁層の薄膜化には限界がある。

【0015】

また、図9に示した従来の電子源アレイでは、ガラス基板41の表面に垂直な

方向に、カーボンナノチューブ 4 6 を制御性良く成長させることが可能であるが、カーボンナノチューブ 4 6 の成長温度がおよそ 1 0 0 0 ℃であり、工程が複雑なため、ガラス基板 4 1 上に複数のエミッタを形成する平面ディスプレイ等の製造には不向きである。

【 0 0 1 6 】

また、従来のカーボンナノチューブの加工方法では、集束イオン源を用いているために、エミッタ全面でカーボンナノチューブを切断するには多大な時間を要するという問題点があった。また、通常のイオン注入では、カーボンナノチューブを切断するまで照射した場合、切断しない部分にもイオンのダメージが入ることとなり、カーボンナノチューブの大部分が環状の形状を維持することができなくなるという問題点もあった。

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、カーボンナノチューブ等のナノチューブを劣化させることなく短く切断することが可能で、このナノチューブをエミッタとしたときに、エミッタ表面の平坦性が向上するナノチューブの加工方法を提供することを目的とする。

また、エミッタ表面の平坦性が向上し、その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能な電界放出型冷陰極の製造方法を提供することを目的とする。

さらに、前記ナノチューブの加工方法及び／または電界放出型冷陰極の製造方法を含む表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は次の様なナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法を提供した。

すなわち、請求項 1 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

このナノチューブの加工方法では、きわめて簡便な方法で、ナノチューブに未結合手を形成し酸化することにより、ナノチューブを劣化させることなく未結合手より容易に分断することが可能になる。これにより、ナノチューブの長さが短縮され、ナノチューブ同士の絡みあいが少なくなる。このナノチューブをエミッタとすれば、エミッタ表面の平坦性が向上する。

【 0 0 2 0 】

請求項 2 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 記載のナノチューブの加工方法において、元素をイオン化した後、該イオンを電界により加速して照射することを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

請求項 3 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 記載のナノチューブの加工方法において、元素をプラズマ化し、このプラズマ化の過程で生成されたイオンを照射することを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

請求項 4 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射することを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

請求項 5 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射することを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

請求項 6 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

請求項 7 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを 3 0 0 ℃ ～ 前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むこと

を特徴としている。

【 0 0 2 6 】

請求項 8 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 2 7 】

請求項 9 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを 3 0 0 ℃ ～ 前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 0 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

請求項 1 1 記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 3 0 】

請求項 1 2 記載のナノチューブの加工方法は、請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法において、前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴としている。

【 0 0 3 1 】

請求項 1 3 記載の電界放出型冷陰極の製造方法は、ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のい

れかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程とを含むことを特徴としている。

【0032】

請求項 1 4 記載の電界放出型冷陰極の製造方法は、ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程を含むことを特徴としている。

【0033】

この電界放出型冷陰極の製造方法では、平坦なエミッタを形成することが可能になり、しかも分断された部分が多く存在することにより、エミッションする部分が多くなり、高エミッション化とエミッタ内でのエミッションポイントが増大し、均一性が向上する。その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能になる。

【0034】

請求項 1 5 記載の表示装置の製造方法は、平面型の表示装置を製造する方法であって、請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項記載のナノチューブの加工方法、及び／または請求項 1 3 または 1 4 記載の電界放出型冷陰極の製造方法を含むことを特徴としている。

【0035】

【発明の実施の形態】

本発明のナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法の各実施形態について、図面に基づき説明する。

【0036】

[第 1 の実施の形態]

図 1 は本発明の第 1 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す過程図であ

り、ナノチューブとしてカーボンナノチューブを用いた例である。

この加工方法では、まず、アーク放電法により、カーボンナノチューブを生成した。

ここで、ニッケル (Ni) およびイットリウム (Y) を触媒として用いた場合には、単層カーボンナノチューブがそれらが平行に結合した (バンドルした) 状態で生成される。

また、触媒を用いない場合には、多層カーボンナノチューブが生成される。

【0037】

次いで、反応チェンバ内に煤のように堆積したカーボンナノチューブをかき集める。かき集められたカーボンナノチューブは、複数の長いカーボンナノチューブが絡み合った状態である。

次いで、この絡み合ったカーボンナノチューブの集合体を試料として、この試料に窒素イオン (N^{3+}) を照射した。

図 1 (a) は窒素イオン (N^{3+}) 2 を照射後のカーボンナノチューブ 1 の状態を示す模式図であり、イオンにより多層カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部が切断されて未結合部が形成され、未結合手 3 が作り出される。

【0038】

このような状態において、例えば、低圧の酸素雰囲気中もしくは空気中にて加熱すると、未結合手 3 より酸化が始まり、図 1 (b) に示すように、この未結合手 3 の部分でカーボンナノチューブ 1 が切断される。カーボンナノチューブ 1 の未結合手 3 は化学的に不安定であり、結合した炭素と比較して酸素分子等と反応が起こり易い。なお、イオンおよびラジカルは、カーボンナノチューブ 1 に未結合手 3 を形成するのに十分なエネルギーが必要である。

【0039】

本実施形態では、イオンとして窒素イオン (N^{3+}) を用い、25KVの加速電圧、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ のイオン濃度でイオン注入した。最適な加速電圧、イオン種、イオンの注入量は、加工すべきカーボンナノチューブ 1 の量と充填度 (密度)、カーボンナノチューブ 1 の種類 (特に、多層カーボンナノチューブであるか、単層カーボンナノチューブであるか) に依存する。また、多層カーボンナノチ

ューブの場合、特にその層数に依存するが、50 V以下ではほとんど効果がなく、また、10 K V以上では透過するイオンが多くなり効率が悪くなる。

【0040】

また、イオン注入に替えて、アルゴン (Ar) をプラズマ放電し、イオン化してカーボンナノチューブ1に照射した。ここでは、カーボンナノチューブ1を平行平板型の接地電極上に導入し、アルゴン (Ar) を $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) の圧力で導入し、平行平板電極の対向電極に対し500 Vにバイアスをかけてイオンを加速し照射した。

【0041】

ここでも、最適な加速電圧、イオン種、イオンの注入量は、加工すべきカーボンナノチューブ1の量と充填度(密度)、カーボンナノチューブ1の種類(特に、単層カーボンナノチューブであるか、多層カーボンナノチューブであるか)に依存する。また、多層カーボンナノチューブの場合、特にその層数に依存するが、50 Vではほとんど未結合手3を形成するのには効果がなく、また、5 K V以上では反応炉内での局所的な異常放電が生じた。

このような製造プロセスを経たカーボンナノチューブ1では、チューブ側面の炭素原子間の結合手が切れて、未結合手3が形成されていた。

【0042】

以上のように処理した試料を酸化用反応炉に導入し、低圧の酸素中にて1時間加熱した。試料は単層カーボンナノチューブの場合300℃、多層カーボンナノチューブの場合600℃で加熱した。この加熱処理したカーボンナノチューブを電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブが多数観察された。

一方、イオン照射しない試料を同様の条件で低圧の酸素中にて加熱し、この加熱処理したカーボンナノチューブを電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブの断面はほとんど観測されなかった。

【0043】

本実施形態の加工方法を用いることにより、絶縁膜及びゲート電極を形成した後、カーボンナノチューブを切断することができ、エミッションポイントを増大

させることができる。

本実施形態の加工方法をエミッタを活性化する工程、すなわちエージング工程に追加することにより、エミッション電流を高め、均一性を増大させることができる。

【 0 0 4 4 】

イオン注入を用いる本実施形態は、集束イオン源を用いる従来例と比較して、イオン照射の時間が 1 0 倍以上あり、酸化の工程を加味しても複数の試料を同時に処理することができ、そのスループットを向上させることができる。また、基板内、基板間のばらつきも制御されるため、面内の均一性、照射毎の分断の度合い、すなわちカーボンナノチューブの長さの平均と分散もほぼ同等で、生産性は飛躍的に向上する。

【 0 0 4 5 】

しかも、カーボンナノチューブ 1 は未結合手 3 から酸化するため、酸化せずに残ったカーボンナノチューブの側面には未結合手 3 がなく、カーボンナノチューブそのものの未結合手の混入した部分、つまり劣化した部分がない。したがって、カーボンナノチューブのプロセス中、プロセス後の未結合手 3 からの酸化等による炭素の脱離、それに続く分断が生じ難い。

このことは、エミッタからカーボンナノチューブの脱落が生じ難く、この脱落したカーボンナノチューブに起因する放電、短絡、およびそれによる装置の破壊が生じ難い。

【 0 0 4 6 】

従来の方法では、このような絡み合ったカーボンナノチューブは 1 0 ~ 1 0 0 μ m 程度の固まりになるため、このカーボンナノチューブを含むエミッタを塗布した場合、特に 1 0 0 μ m 以下の平板なエミッタではカーボンナノチューブのある部分とない部分で 1 0 ~ 1 0 0 μ m の凹凸が生じ、エミッションは特に凸のところから集中してエミッションし、エミッタ内でエミッションの不均一性が生じる。

【 0 0 4 7 】

一方、本実施形態の加工方法では、このように微細化したカーボンナノチュー

ブをエミッタ母材、例えば、ガラスペーストに混ぜて塗布した場合、微細化したカーボンナノチューブにより、カーボンナノチューブの絡み合いがなくなり、母材との混合が容易になる。その結果、エミッタとして形成した場合、カーボンナノチューブが均一に混ざり、平坦になる。

【 0 0 4 8 】

このように形成されたカーボンナノチューブは、イオン照射時間および酸素中の加熱時間の制御、遠心分離等による長さの制御が可能になり、エミッタとゲート電極の距離を規定する絶縁膜の厚さにしたがって長さを整えることが可能になり、ゲート電極とエミッタが導通するという問題もなくなる。

しかも、カーボンナノチューブを含むエミッタ材料を塗布、もしくは塗布した後、基板の歪点以下で加熱することにより、エミッタが形成されるため、基板温度が高温になったり、工程が複雑になるという問題が生じない。

【 0 0 4 9 】

本実施形態の加工方法により得られたカーボンナノチューブをエミッタとして用い、かつアノード電極もしくはアノード電極とゲート電極を配置することにより、二極管構造または三極管構造を構成し、エミッタ電位を基準としてアノード電極もしくはゲート電極に正の電位をかけた場合、従来のように凹凸のあるエミッタの凸の部分に電界が集中し、凹の部分の電界が弱くなるという電界分布の不均一性がなくなり、電子放出特性の不均一性がなくなる。

【 0 0 5 0 】

〔第 2 の実施の形態〕

図 2 は本発明の第 2 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、エミッタに絶縁膜およびゲート電極を形成した後にイオンを照射する例である。

この加工方法では、まず、ガラス基板 4 上に金属からなるエミッタ電極 5 を形成し、その上にカーボンナノチューブを含むエミッタ 6 を形成する。そして、このエミッタ 6 上に厚さ $10\ \mu\text{m}$ のゲート絶縁膜 7、ゲート電極 8 を形成し、さらにエミッタ 6 より約 $1\ \text{mm}$ 離れた位置に、エミッタ 6 に対向するアノード電極 9 を設ける。

【0051】

このような状態で、アルゴン (Ar) ガスを $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) の圧力で導入する。次いで、ゲート電極 8 に 50 V、アノード電極 9 に 5 KV を印加し、カーボンナノチューブを含むエミッタ 6 より電子を放出させる。このような状態では、カーボンナノチューブより放出された電子 (e^-) 10 がアルゴン (Ar) ガス分子と衝突すると、アルゴンガスは正のアルゴンイオン (Ar^+) 11 となり、ゲート電極 8 およびカーボンナノチューブを含むエミッタ 6 に向かって加速され、ゲート電極 8 およびカーボンナノチューブを含むエミッタ 6 に衝突する。

【0052】

このとき、カーボンナノチューブを構成するカーボン結合が分断され、未結合手が形成される。

次いで、アルゴン (Ar) ガスに替えて酸素 (O_2) または空気を導入する。

試料が単層カーボンナノチューブの場合 300℃、多層カーボンナノチューブの場合 600℃ に加熱し、この温度で 1 時間保持する。この加熱処理後、電子顕微鏡にてカーボンナノチューブを観察したところ、切断されたカーボンナノチューブが多数観察された。

【0053】

一方、イオン照射しない試料を同様の条件で酸素中にて加熱し、電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブの断面はほとんど観測されなかった。なお、このカーボンナノチューブでは、酸素により未結合手より選択的に反応が起こるため、カーボンナノチューブが部分的に分断されていた。

【0054】

[第3の実施の形態]

図3は本発明の第3の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、水素 (H_2) をイオン化 (H^+) してカーボンナノチューブに照射し未結合手を形成する工程とカーボンナノチューブを分断する例である。

この加工方法では、第1の実施形態と同様の方法を用いて、ガラス基板 14 上にカーボンナノチューブを含むエミッタ 16 が形成された試料を用意し、この試

料を真空チェンバ内に導入し、ガラス基板 4 を $25^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の間の一定温度に保持し、水素イオン (H^{+}) 12 を加速電圧 1 K V、イオン数 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で照射した。

【0055】

図 4 は、電子顕微鏡にて観察された切断されたカーボンナノチューブの先端数と試料温度 ($^{\circ}\text{C}$) との関係を示す図である。この図 4 によれば、カーボンナノチューブの先端数は試料温度が約 500°C で最大値を有する。また、室温での分断数に比べ、試料温度が $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ での分断の効率が低いことが明らかになった。

【0056】

[第 4 の実施の形態]

図 5 は本発明の第 4 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、カーボンナノチューブにアルゴンイオン (Ar^{+}) を照射すると同時に原子状水素 (H^{+}) を照射する例である。

この加工方法では、第 1 の実施形態と同様の方法を用いて、ガラス基板 14 上にカーボンナノチューブを含むエミッタ 16 が形成された試料を用意し、この試料を真空チェンバ内に導入し、基板 14 を $25 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の間の一定温度に保持しながら、アルゴンイオン (Ar^{+}) 11 を加速電圧 1 K V、イオン数 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で照射した。

【0057】

それと同時に、フィラメント 17 を約 2000°C に加熱し、該フィラメント 17 に水素ガス (H_2) 13 を照射して原子状水素 (H^{+}) 15 を形成し、この原子状水素 (H^{+}) 15 をエミッタ 16 のカーボンナノチューブに照射した。

図 6 は電子顕微鏡にて観察された切断されたカーボンナノチューブの先端数と試料温度 ($^{\circ}\text{C}$) との関係を示す図である。この図 6 によれば、カーボンナノチューブの先端数は試料温度が約 500°C で最大値を有し、室温での分断数に比べ、試料温度が $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 間での分断の効率が極めて高い。

【0058】

ところで、ガラス基板 14 上にカーボンナノチューブを配置して上記処理を施

した場合、ガラスの歪点以下で処理することが望ましい。

本実施形態ではカーボンナノチューブの分断が促進されている。その理由は、水素イオンやアルゴンイオンによる物理的なスパッタの効果以外に、水素とカーボンが反応することにより、メタン (CH_4) 等の水素基と炭素基の結合物が形成される化学的反応が生じ、カーボンナノチューブからのカーボンの離脱が促進されるからである。

【0059】

本実施形態のような工程以外に、水素とカーボンナノチューブを構成する炭素との化学反応の工程と酸化工程との組み合わせ、および／または物理的に未結合手を形成する工程と水素と炭素との化学反応の工程との組合せにより、効率的に、またカーボンナノチューブにダメージを与えずに該カーボンナノチューブを切断することが可能である。

【0060】

すなわち、水素とカーボンナノチューブを構成する炭素との化学反応の工程と酸化工程とを組み合わせた場合、加速電圧が近い化学反応の工程では、表面もしくは表面に近いカーボンナノチューブ層のカーボンとの反応に制限することができるため、未結合手を表面近傍の層に限定することができる。したがって、その後続く酸化工程により、カーボンナノチューブの表面または表面に近い層が選択的に消失したり、もしくは内側の層よりも速く消失する。

以上により、多層カーボンナノチューブやバンドルした単層カーボンナノチューブでは、表面の層が選択的に除去されるため、粗生成されたカーボンナノチューブよりも細いチューブを形成したり、あるいは断面部分でテーパーを付けたりすることができる。

【0061】

また、物理的に未結合手を形成する工程と水素と炭素との化学反応工程を組合せた場合、特にイオンを加速して未結合手を形成した場合、多層カーボンナノチューブやバンドルした単層カーボンナノチューブでは、表面のカーボンナノチューブ層ばかりでなく、内部のカーボンナノチューブ層にも未結合手を形成することができる。したがって、鋭利な断面を有するカーボンナノチューブの先端部を

形成したり、短い多層カーボンナノチューブやバンドルしたカーボンナノチューブを形成することができる。

【0062】

以上、本発明の各実施形態について図面に基づき説明してきたが、具体的な構成は上述した各実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で設計の変更等が可能である。

例えば、酸化の方法として、酸素もしくは空気中にて加熱する方法を用いたが、酸素等の酸化性原子を含む気体分子をプラズマ化して酸素イオンおよびプラズマを照射する方法、あるいは塩酸、硫酸、硝酸等の酸化性水溶液を用いた酸化方法によっても、未結合手より選択的に炭素元素を酸化することが可能である。

【0063】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、アーク放電法等により形成された $1\mu\text{m}$ ～数 mm におよぶ長いカーボンナノチューブ等からなるナノチューブをエミッタ、ゲート間距離よりも短く切断することができ、しかも、ナノチューブの側面に未結合手のような不必要な損傷や、劣化を生じさせずに、短いナノチューブを形成することができる。

したがって、ナノチューブの製造プロセス中、及び製造プロセス後における分断が生じ難く、特にエミッタからの脱落が生じ難く、この脱落したナノチューブに起因する放電およびそれによる装置の破壊が生じ難いという効果を奏することができる。

【0064】

さらに、このようなナノチューブを用いたエミッタでは、従来見られたようなナノチューブ同士の絡み合いが少なくなり、このナノチューブをバインダと混ぜ合わせた場合においても、平坦で均一なエミッタを形成することができる。しかも、従来に比べて、このナノチューブの分断した部分をエミッタ表面に多く形成することができる。この分断した部分はエミッションポイントとして働くので、多くの電子をエミッタ内およびエミッタ間で均一に放出することができ、低電圧で高効率の電界放出型冷陰極を形成することができる。

さらに、この電界放出型冷陰極を用いた平面ディスプレイでは、高均一なエミッションが得られ、低電圧駆動が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す過程図であり、(a) は窒素イオンをカーボンナノチューブに照射中の状態、(b) は酸化後の状態を示す模式図である。

【図 2】 本発明の第 2 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図 3】 本発明の第 3 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図 4】 本発明の第 3 の実施の形態の水素イオン照射時のカーボンナノチューブの先端数と試料温度との関係を示す図である。

【図 5】 本発明の第 4 の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図 6】 本発明の第 4 の実施の形態のアルゴンイオン照射時のカーボンナノチューブの先端数と試料温度との関係を示す図である。

【図 7】 従来の電界放出型冷陰極の一例を示す断面図である。

【図 8】 従来の平面ディスプレイの一例を示す図であり、(a) は斜視図、(b) は断面図である。

【図 9】 従来の電界放出型冷陰極の他の一例である電子源アレイを示す断面図である。

【図 10】 従来の電界放出型冷陰極の不具合の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

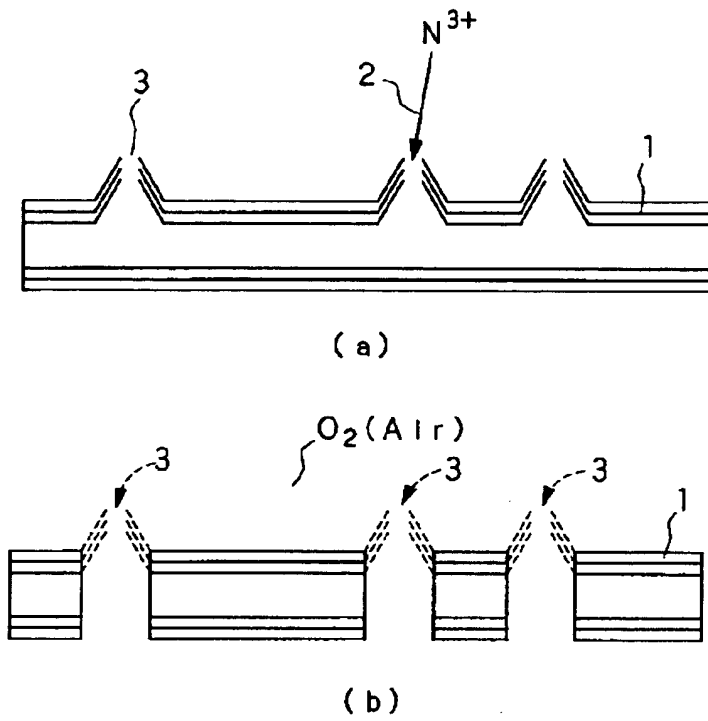
- 1 カーボンナノチューブ
- 2 窒素イオン (N^{+3})
- 3 未結合手
- 4 ガラス基板
- 5 エミッタ電極
- 6 カーボンナノチューブを含むエミッタ

- 7 ゲート絶縁膜
- 8 ゲート電極
- 9 アノード電極
- 1 0 電子 (e^-)
- 1 1 アルゴンイオン (Ar^+)
- 1 2 水素イオン (H^+)
- 1 3 水素ガス (H_2)
- 1 4 ガラス基板
- 1 5 原子状水素 (H^+)
- 1 6 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 1 7 フィラメント
- 2 4 炭素質基板
- 2 6 カーボンナノチューブ
- 2 7 絶縁膜
- 2 8 電極
- 2 9 グリッド
- 3 4 ガラス基板
- 3 5 カソード
- 3 6 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 3 7 絶縁層
- 3 8 グリッド電極
- 4 1 ガラス基板
- 4 2 微細孔
- 4 4 素子分離領域
- 4 5 アルミニウム膜
- 4 6 カーボンナノチューブ
- 4 7 ニッケル
- 4 8 グリッド電極
- 4 9 蛍光体

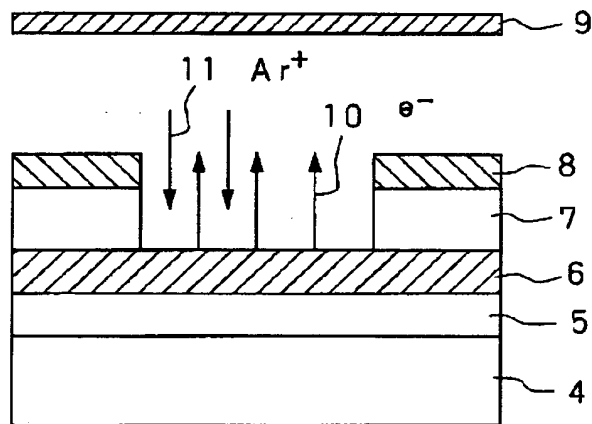
- 5 4 基板
- 5 6 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 5 7 絶縁層
- 5 8 ゲート電極

【書類名】 図面

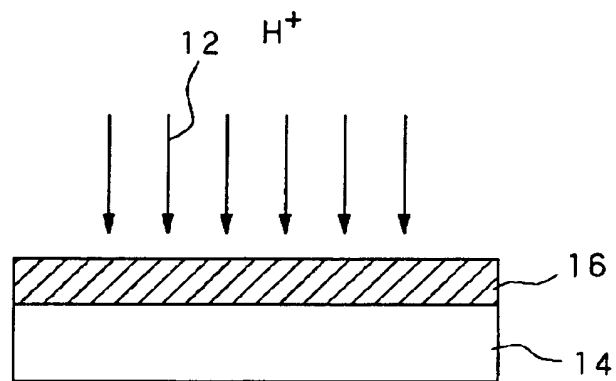
【図 1】



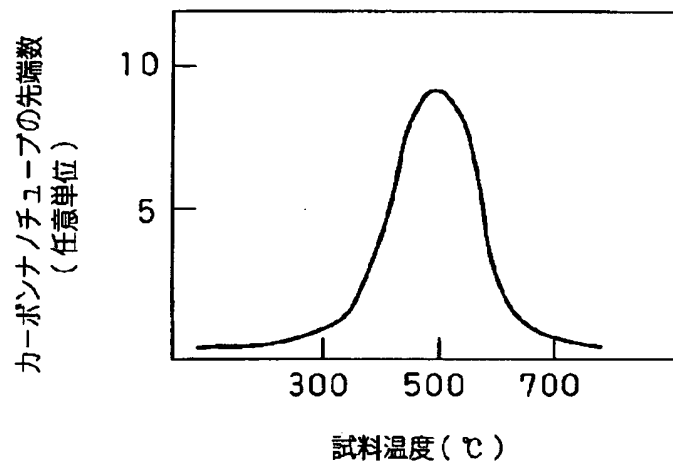
【図 2】



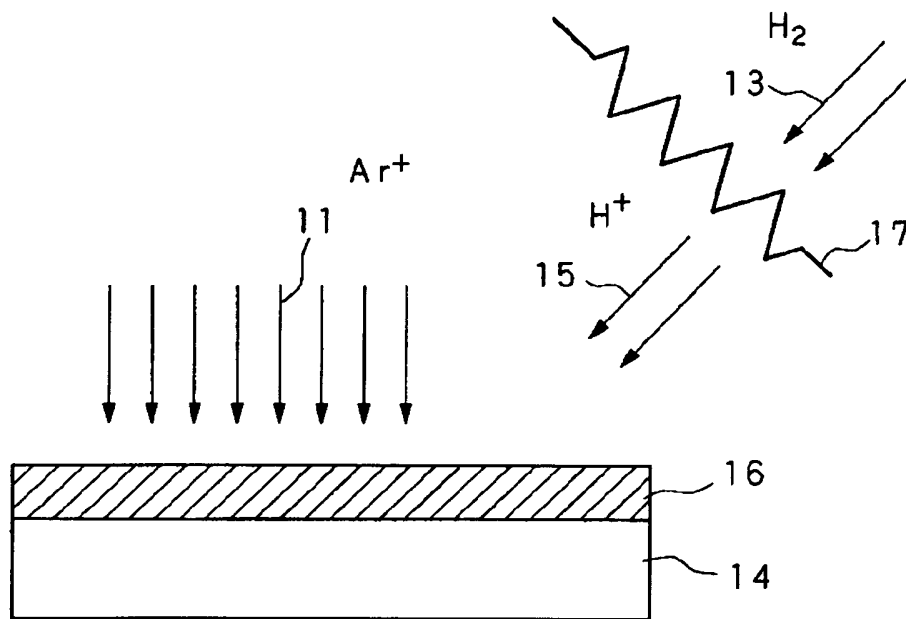
【図 3】



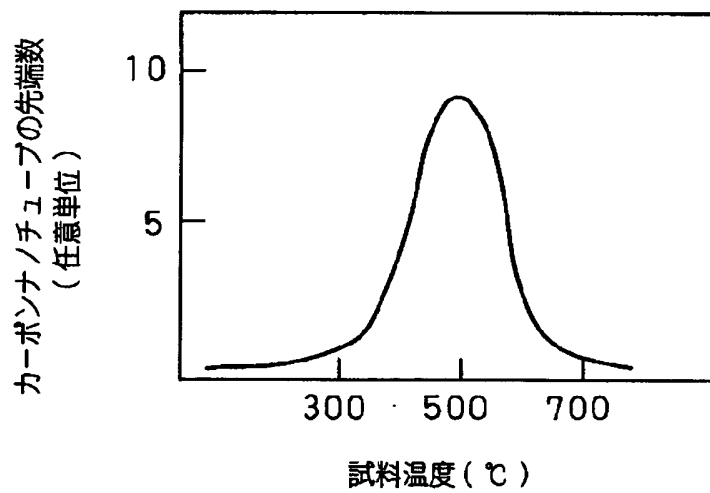
【図 4】



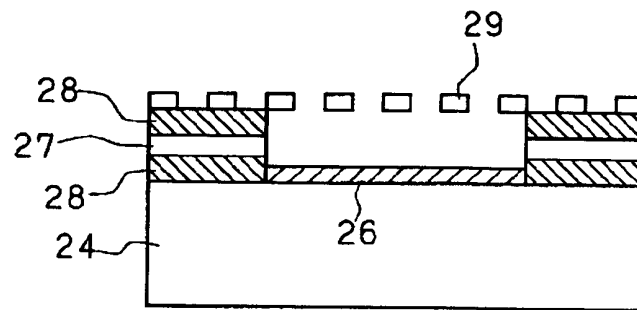
【図 5】



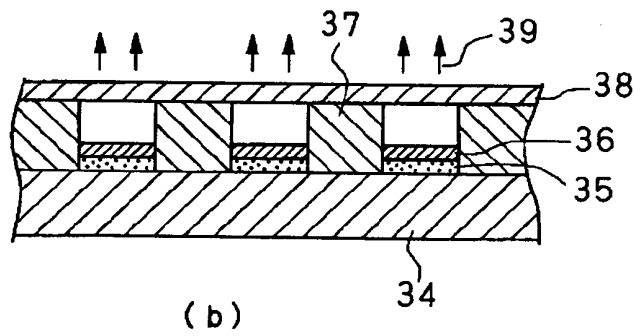
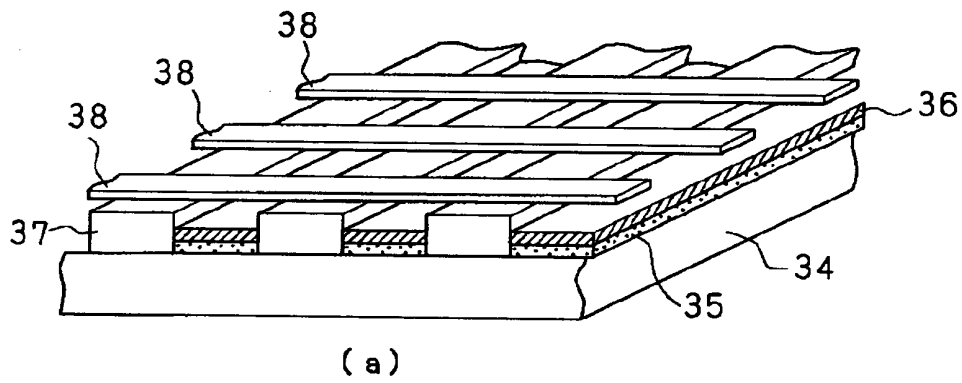
【図 6】



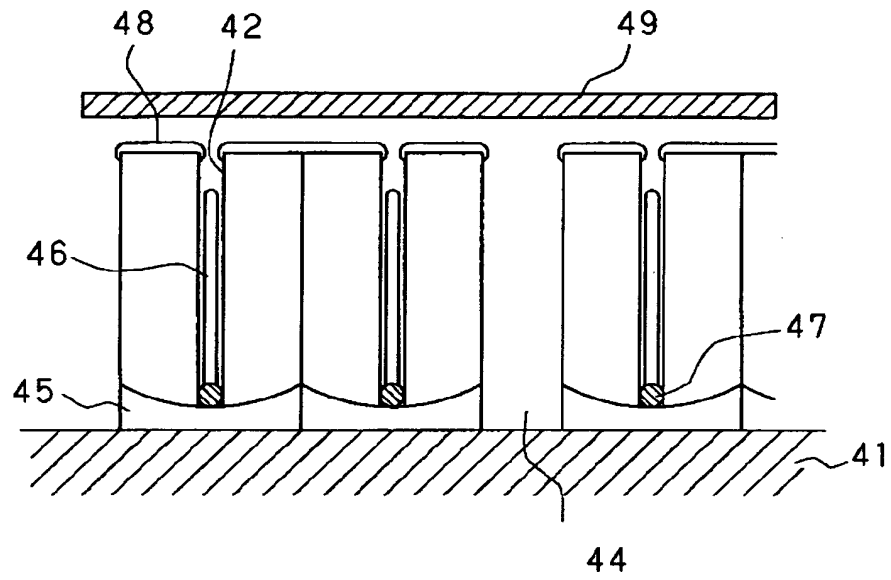
【図 7】



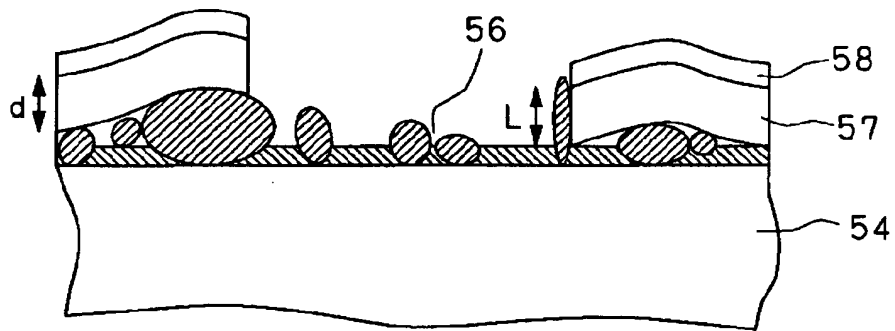
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノチューブを劣化させることなく短く切断することが可能で、このナノチューブをエミッタとしたときに、エミッタ表面の平坦性が向上するナノチューブの加工方法、エミッタ表面の平坦性が向上し、その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能な電界放出型冷陰極の製造方法、ナノチューブの加工方法及び／または電界放出型冷陰極の製造方法を含む表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のナノチューブの加工方法は、ナノチューブ 1 にイオン 2 を照射する工程と、前記ナノチューブ 1 を酸化する工程とを含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 6 8 4 2 4 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 6 5 9 5 7
書類名	特許願
担当官	寺内 文男 7 0 6 8
作成日	平成 1 2 年 1 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004237
【住所又は居所】	東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
【氏名又は名称】	日本電気株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
氏 名 日本電気株式会社